

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 006 176 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.06.2000 Patentblatt 2000/23

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 3/00, C11D 1/62**

(21) Anmeldenummer: **99113291.1**

(22) Anmeldetag: **09.07.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **01.12.1998 DE 19855366**

(71) Anmelder: **Witco Surfactants GmbH
36396 Steinau an der Strasse (DE)**

(72) Erfinder:
• **Fender, Michael
36103 Flieden (DE)**
• **Köhle, Hans-Jürgen, Dr.
36381 Schlüchtern (DE)**
• **Schüssler, Simone
63619 Bad Orb (DE)**

(54) **Niedrigkonzentrierte, hochviskose wässrige Weichspülmittel**

(57) Die Erfindung betrifft niedrigkonzentrierte, hochviskose wässrige Wäscheweichspülmittel-Dispersionen auf Basis von quaternären Triethanolaminfettsäureestern mit einem definierten Verhältnis von Triethanolamin zu Fettsäure, wobei die Fettkomponente ein bestimmten Sättigungsgrad aufweist.

EP 1 006 176 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft niedrigkonzentrierte, hochviskose wässrige Weichspülmittel für Gewebe in Form von wässrigen Emulsionen oder Dispersionen.

5 [0002] Beim Waschen von Textilien werden im letzten Waschgang bekannterweise sogenannte Weichspüler eingesetzt. Damit wird eine Verhärtung des Gewebes, die durch das Trocknen hervorgerufen wird, vermindert. Der Griff der so behandelten Textilien wie Hand- und Badetücher sowie Leib- und Bettwäsche wird angenehm beeinflusst.

[0003] Üblicherweise werden als Weichspüler kationische Verbindungen verwendet, beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen, die neben langkettigen Alkylresten auch Ester- oder Amidgruppen enthalten können, beispielsweise wie in US-PS 3 349 033, 3 644 203, 3 946 115, 3 997 453, 4 073 735, 4 119 545 usw. beschrieben. Diese Komponenten werden allein oder in Mischungen mit anderen kationenaktiven oder auch neutralen Substanzen in Form von wässrigen Dispersionen dem Spülbad zugegeben.

[0004] Häufig eingesetzt werden Ammoniumverbindungen, die Esterbindungen enthalten wie beispielsweise in EP-A-0 239 910, US-PS 3 915 867, US-PS 4 137 180, US-PS 4 830 771 beschrieben.

15 [0005] Besonders weit verbreitet sind Esterverbindungen auf Basis von Triethanolamin wie N-methyl, N,N-bis(beta-C₁₄₋₁₈-acyloxyethyl), N-beta-hydroxyethyl ammonium methosulfat), die unter Handelsnamen wie TETRANYL® AT 75 (Warenzeichen der KAO Corp.), STEPANTEX® VRH 90 (Warenzeichen der Stepan Corp.) oder REWOQUAT® WE 18 (Warenzeichen der Witco Surfactants GmbH) vertrieben werden.

[0006] Diese sogenannten Esterquats haben die bisherigen Rohstoffe Distearylmethylammoniumchlorid (DSD-MAC) und Imidazoliumquats innerhalb Europas fast überall ersetzt. Die Verbrauchieranforderungen an diese Mittel schwanken jedoch innerhalb dieses Marktes erheblich.

[0007] In Nord- und Mitteleuropa setzten sich in dieser Zeit die Konzentrate mit Gehalten an Esterquats von 18-20 % und einer niedrigen Viskosität von etwa 50-200 mPa*s durch, während die Konsumenten in Süd- und Osteuropa nach wie vor niedrige Konzentrationen von 3 bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 bis 5 Gew.-%, bevorzugen.

25 [0008] Nachteilig wird von den Verbrauchern bei den Formulierungen mit den niedrigen Konzentrationen die geringe Viskosität und damit deren Konsistenz kritisiert. Es wird, in Anlehnung an die vormalig verwendeten Rohstoffe, eine deutlich höhere Viskosität erwünscht, um diesen Produkten ein cremiges, pflegendes Erscheinungsbild zu geben.

[0009] Die gewünschten beziehungsweise erforderlichen Viskositäten dieser Produkte zur Erzielung des gewünschten Effekts liegt im Bereich von etwa 500 mPa*s oder vorzugsweise darüber. Diese Größenordnung war mit den traditionell eingesetzten Wäscheweichrohstoffen (u.a. DSDMAC) problemlos erreichbar, ohne dass zusätzliche Viskositätsregulatoren notwendig waren. Bei den Esterquats ist es aufgrund des andersartigen Viskositätsverhalten dieser Rohstoffe schwierig geworden, die gewünschten hohen Viskositäten ohne zusätzliche hochpreisige Verdickungsmittel zu erreichen.

[0010] Die Nachteile bei der Verwendung von teuren Verdickungsmitteln sind daher einmal höhere Rohstoffkosten und, durch das zusätzliche Einrühren und Quellen der Verdickungsmittel, deutlich verlängerte Produktionszeiten.

[0011] Es wurde bereits versucht, die bei der Herstellung der Esterquats, auf Basis von Alkanolaminen und Fettsäuren, standardmässig eingesetzten teilhydrierte Fettsäuren gegen vollhydrierte Fettsäure auszutauschen. Dadurch sollte erfahrungsgemäss eine deutlich höhere Viskosität resultieren. Dies war jedoch nicht in dem gewünschten Masse der Fall.

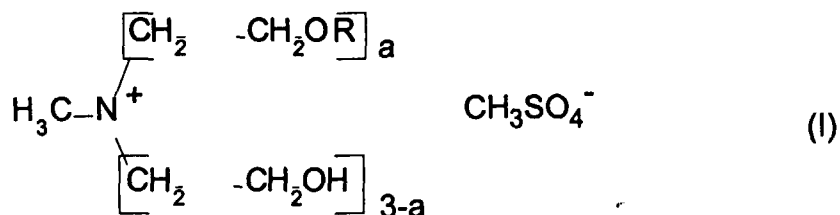
40 [0012] Umso erstaunlicher war es, dass die erfindungsgemässe Qualität ein unerwartet positives Viskositätsverhalten aufweist, welches es möglich macht, die gewünschte hohe Viskosität ohne weitere Zusätze zu erreichen.

[0013] Aufgabe der Erfindung war es, die obengenannten Nachteile herkömmlicher, niedrigkonzentrierter Weichspülformulierungen zu überwinden und Wäscheweichspülmittel bereitzustellen, die neben guter biologischer Abbaubarkeit ein wesentlich verbessertes Niveau von gutem weichen Griff unter Beibehaltung eines guten Rücknetzvermögens aufweisen und ohne den Zusatz von Verdickungsmitteln Viskositäten von >500 mPa*s erreichen.

[0014] Die Aufgabe wird gelöst durch Verwendung von quartären Fettsäure-Aminalkohol-Estern aus Triethanolamin mit teilhydrierten Fettsäuren im Verhältnis von 1:1,6 bis 1:2 in Alkoholen bzw. Glykolen.

[0015] Unter Verwendung an sich bekannter Verfahren (Batch- bzw. Kontiverfahren) können mit diesen Produkten stabile niedrigviskose Weichspülmittel-Dispersionen mit cremigem Erscheinungsbild hergestellt werden.

50 [0016] Gegenstand der Erfindung sind daher niedrigkonzentrierte hochviskose wässrige Weichspülmittel, enthaltend 3 bis 10 Gew%, vorzugsweise 4 bis 5 Gew% mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin R der Rest einer Fettsäure mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen und Jodzahlen im Bereich von 15-25 ist und $a = 1, 2, 3$ sein kann mit der Massgabe, dass das Verhältnis von OH-Gruppen zu dem Rest $R = 1:1,6$ bis $1:2$ beträgt.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von niedrigkonzentrierten hochviskosen Weichspülformulierungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in auf Temperaturen zwischen 28°C und 45°C vorgewärmtes Wasser, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Lösungsmitteln, Farbstoffen und Parfümölen, eingetragen und dispergiert werden.

[0018] Die erfindungsgemäss mitverwendeten quartären Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden nach den auf diesem Gebiet allgemein bekannten Verfahren durch Veresterung von Triethanolamin mit Fettsäure und anschliessender Quaternierung hergestellt.

[0019] Als Fettkomponenten für die Veresterung bzw. Umesterung werden die auf diesem Gebiet bekannten und üblichen einbasischen Fettsäuren auf Basis natürlicher pflanzlicher und tierischer Öle mit insbesondere 14-18 Kohlenstoffatomen, eingesetzt, wie Talgfettsäuren und Palmfettsäuren bzw. deren Methyl- oder Ethylester.

[0020] Der Gehalt dieser Fettsäuren bzw. Fettsäureester an ungesättigten Anteilen, wird - soweit dies erforderlich ist - durch die bekannten katalytischen Hydrierverfahren auf Jodzahlen zwischen 15-25 eingestellt, oder durch Abmischung von vollhydrierten mit nichthydrierten Fettkomponenten erzielt.

[0021] Die Jodzahl, als Masszahl für den durchschnittlichen Sättigungsgrad einer Fettsäure, ist die Jodmenge, welche von 100 g der Verbindung zur Absättigung der Doppelbindungen aufgenommen wird.

[0022] Erfindungsgemäss bevorzugt sind teilhydrierte Talgfettsäuren und Palmfettsäuren mit Jodzahlen zwischen 15-25. Sie sind handelsübliche Produkte und werden von verschiedenen Firmen unter deren jeweiligen Handelsnamen angeboten.

[0023] Die Veresterung oder Umesterung wird nach bekannten Verfahren durchgeführt. Hierbei wird das Triethanolamin mit der dem gewünschten Veresterungsgrad entsprechenden Menge an Fettsäure oder Fettsäureester, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, z. B. Methansulfonsäure, unter Stickstoff bei $160-240^\circ\text{C}$ umgesetzt und das sich bildende Reaktionswasser bzw. der Alkohol kontinuierlich abdestilliert, wobei zur Vervollständigung der Reaktion gegebenenfalls der Druck vermindert werden kann.

[0024] Auch die anschliessende Quaternierung erfolgt nach bekannten Verfahren. Erfindungsgemäss wird vorzugsweise so verfahren, dass der Ester, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Lösungsmittels, vorzugsweise mit insbesondere Isopropanol, Ethanol, 1,2-Propylenglykol und/oder Dipropylenglykol, bei $60-90^\circ\text{C}$ mit equimolaren Mengen des Quaternierungsmittels unter Rühren, gegebenenfalls unter Druck, versetzt wird und die Vervollständigung der Reaktion durch Kontrolle der Gesamtaminzahl überwacht wird.

[0025] Beispiele für die mitverwendeten Quaternierungsmittel sind kurzkettige Dialkylphosphate und -sulfate wie Diethylsulfat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, kurzkettige Halogenkohlenwasserstoffe; insbesondere wird erfindungsgemäss Dimethylsulfat verwendet.

[0026] Für die Herstellung der quartären Ammoniumverbindungen wurden Triethanolamin (TEA) und Fettsäuren nach den üblichen Verfahren umgesetzt und quaterniert.

[0027] Als Fettsäuren wurden mitverwendet

Fettsäure I (FS I)

[0028] Talgfettsäure mit einer Säurezahl von 202-208, einer Jodzahl von 36-44 und einer C-Kettenverteilung von

<C 16	ca. 2 %	
C 16	ca. 25 %	

EP 1 006 176 A1

(fortgesetzt)

C 16'	ca. 2 %	(' einfach ungesättigt)
C 17	ca. 2 %	
C 18	ca. 28 %	
C 18'	ca. 37 %	
C 18"	ca. 3 %	(" zweifach ungesättigt)
>C 18	ca. 2 %	

Fettsäure II (FS II)

[0029] Palmfettsäure mit einer Säurezahl von 205-212, einer Jodzahl von 30-40 und einer C-Kettenverteilung von

<C 16	ca. 2 %
C 16	ca. 46 %
C 16'	ca. 1 %
C 17	-
C 18	ca. 13 %
C 18'	ca. 36 %
C 18"	ca. 2 %
>C 18	ca. 1%

Fettsäure III (FS III)

[0030] Talgfettsäure mit einer Säurezahl von 202-208, einer Jodzahl von 15-25 und einer C-Kettenverteilung von

<C 16	ca. 2 %
C 16	ca. 30 %
C 16'	-
C 17	ca. 2 %
C18	ca. 47 %
C18'	ca. 17 %
C18"	ca. 1 %
>C 18	ca. 2 %

[0031] Quaterniert wurde mit Dimethylsulfat (Formel I : $R = CH_3$, $A^- = CH_3SO_4^-$)

Komponente A: [TEA : FS I = 1 : 2]⁺A⁻

Komponente B: [TEA : FS I = 1 : 1,77]⁺A⁻

Komponente C: [TEA : FS II = 1 : 2]⁺A⁻

Komponente D: [TEA : FS II = 1 : 1,6]⁺A⁻

Komponente E: [TEA : FS III = 1 : 2]⁺A⁻

Komponente F: [TEA : FS III = 1 : 1,85]⁺A⁻

5 **[0032]** Die Herstellung der Weichspülmittel erfolgt durch Emulgieren oder Dispergieren der jeweiligen Einzelkomponenten in Wasser. Hierbei können die auf diesem Gebiet üblichen Verfahrensweisen angewendet werden.

[0033] Üblicherweise geht man so vor, dass das auf Wassertemperaturen zwischen 28 °C und 45 °C vorgewärmte Wasser vorgelegt wird, unter gutem Rühren erst die Farbstofflösung, dann die gegebenenfalls erforderliche Antischaumemulsion und schliesslich die Schmelze der einzelnen Weichmacher nacheinander eindispersiert wird. Danach
10 wird Parfümöl zudosiert und man lässt unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Die erfindungsgemässen Weichspülmittel können dabei die angegebenen Komponenten innerhalb der auf diesem Gebiet gewünschten Grenzen enthalten, wie beispielsweise 3 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 5 Gew.-% der Verbindungen der allgemeinen Formel (I); 0,2-2 Gew.-% eines Lösungsmittels wie insbesondere Isopropanol, Ethanol, Propylenglykol, Dipropylenglykol; 0,1-1,0 Gew.-% Parfümöl und den Rest zu 100 Gew.-% (ad 100) Wasser.

15 **[0034]** Man kann grundsätzlich davon ausgehen, dass die Viskosität um so höher wird, je niedriger die Wassertemperatur eingesetzt wird.

[0035] Wie die zum bekannten Stand der Technik gehörenden Weichspülmittel werden die erfindungsgemässen Weichspüler im Anschluss an den eigentlichen Waschvorgang im letzten Spülgang zugegeben. Die Anwendungskonzentration liegt nach dem Verdünnen mit Wasser je nach Anwendungsgebiet im Bereich von 0,1-1,0 g mindestens einer
20 der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) pro Nachspülgang.

Beispiele

25 **[0036]** Nach diesem Verfahren (Batch-Verfahren) werden aus den genannten Komponenten Dispersionen hergestellt:

Beispiel 1:

[0037]

30

5,5 g Komponente A
0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
ad 100 Wasser, 9°dH, 40 °C

35

Viskosität bei 20 °C: ~50mPa*s

Beispiel 2:

[0038]

40

5,5 g Komponente B
0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
45 ad 100 Wasser, 9°dH, 30 °C

Viskosität bei 20 °C: ~50 mPa*s

Beispiel 3:

50

[0039]

5,5 g Komponente C
0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
55 0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
ad 100 Wasser, 9°dH, 45 °C

Viskosität bei 20 °C: ~80 mPa*s

Beispiel 4:

[0040]

5 5,5 g Komponente D
0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
ad 100 Wasser, 9°dH, 30 °C

10 Viskosität bei 20 °C: ~150 mPa*s

Beispiel 5:

[0041]

15 5,5 g Komponente E
0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
ad 100 Wasser, 9°dH, 45°C

20 Viskosität bei 20 °C: ~750 mPa*s

Beispiel 6:

[0042]

25 5,5 g Komponente E
0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
30 ad 100 Wasser, 9°dH, 35 °C

Viskosität bei 20 °C: ~1000 mPa*s

Beispiel 7:

35 **[0043]**

5,5 g Komponente F
0,20 g Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
40 0,20 g Parfümöl Fragrance® (D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
ad 100 Wasser, 9°dH, 35°C

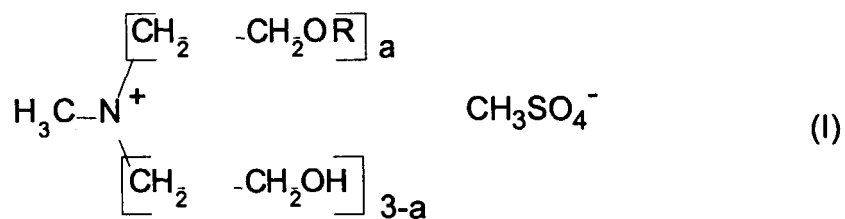
Viskosität bei 20 °C: ~480 mPa*s

45 **Patentansprüche**

1. Niedrigkonzentrierte, hochviskose wässrige Weichspülmittel, enthaltend 3 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 5 Gew.-% mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

50

55



worin R der Rest einer Fettsäure mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen und Jodzahlen im Bereich von 15-25 ist und a = 1, 2, 3 sein kann mit der Massgabe, dass das Verhältnis von OH-Gruppen zu dem Rest R = 1:1,6 bis 1:2 beträgt.

2. Niedrigkonzentrierte, hochviskose wässrige Weichspülmittel gemäss Anspruch 1, worin R der Rest einer Talgfettsäure oder Palmfettsäure mit Jodzahlen von 15 bis 20 ist.
3. Verfahren zur Herstellung von niedrigkonzentrierten hochviskosen Weichspülformulierungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in auf Temperaturen zwischen 28 °C und 45 °C vorgewärmtes Wasser, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Lösungsmitteln, Farbstoffen und Parfümölen, eingetragen und dispergiert werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 3291

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 97 08285 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 6. März 1997 (1997-03-06) * Seite 8, Zeile 16 - Zeile 31; Ansprüche 1,3,14; Beispiele 1,3 *	1,2	C11D3/00 C11D1/62
A	WO 94 20597 A (PROCTER & GAMBLE) 15. September 1994 (1994-09-15) * Seite 7, Zeile 3 - Zeile 28 * * Seite 9, Zeile 5 - Zeile 12 * * Seite 9, Zeile 33 * * Ansprüche 2,4; Beispiel XII *	1,2	
A	US 5 637 743 A (DUPRAT STEPHANE C ET AL) 10. Juni 1997 (1997-06-10) * Spalte 2, Zeile 25 - Zeile 29; Beispiele 1-3,6 * * Spalte 1, Zeile 60 - Zeile 64 *	1,2	
A	WO 97 42279 A (AKZO NOBEL NV) 13. November 1997 (1997-11-13) * Seite 12, Zeile 10 - Zeile 15; Anspruch 1; Beispiele *	1,2	
A	EP 0 704 522 A (PROCTER & GAMBLE) 3. April 1996 (1996-04-03) * Ansprüche 1,4; Beispiel 12 *	1,2	
A	EP 0 707 059 A (KAO CORP) 17. April 1996 (1996-04-17) * Ansprüche 1,5-10; Beispiele 28-33; Tabellen 5,11 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			C11D
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. März 2000	Prüfer Loiselet-Taisne, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1603 03.82 (P04038)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 3291

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
W0 9708285 A	06-03-1997	US 5726144 A	10-03-1998
		AU 697454 B	08-10-1998
		AU 6778996 A	19-03-1997
		CA 2230298 A	06-03-1997
		CN 1198184 A	04-11-1998
		CZ 9800607 A	12-08-1998
		EP 0850291 A	01-07-1998
		HU 9802540 A	01-02-1999
		JP 11511497 T	05-10-1999
		NO 980847 A	15-04-1998
		NZ 315956 A	23-12-1998
		PL 325230 A	06-07-1998
W0 9420597 A	15-09-1994	AU 6271294 A	26-09-1994
		BR 9405945 A	30-01-1996
		CA 2157178 A	15-09-1994
		CN 1121352 A	24-04-1996
		EP 0687291 A	20-12-1995
		FI 954084 A	31-08-1995
		JP 8507766 T	20-08-1996
		NO 953415 A	01-11-1995
		US 5562849 A	08-10-1996
		US 5574179 A	12-11-1996
		US 5545340 A	13-08-1996
US 5637743 A	10-06-1997	FR 2685649 A	02-07-1993
		FR 2688419 A	17-09-1993
		FR 2693665 A	21-01-1994
		US 5750492 A	12-05-1998
		AT 144245 T	15-11-1996
		DE 69214618 D	21-11-1996
		DE 69214618 T	20-02-1997
		EP 0550361 A	07-07-1993
		ES 2094893 T	01-02-1997
		AT 159711 T	15-11-1997
		DE 69314865 D	04-12-1997
		DE 69314865 T	05-03-1998
		EP 0580527 A	26-01-1994
		ES 2109457 T	16-01-1998
W0 9742279 A	13-11-1997	US 5916863 A	29-06-1999
		BR 9708898 A	03-08-1999
		CN 1221447 A	30-06-1999
		EP 0900260 A	10-03-1999
		US 6004913 A	21-12-1999

EPO FORM P441

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 3291

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0704522 A	03-04-1996	US 5503756 A	02-04-1996
		CA 2158091 A	21-03-1996
		FI 954420 A	21-03-1996
		NO 953692 A	21-03-1996
		US 5578234 A	26-11-1996
EP 0707059 A	17-04-1996	JP 8113872 A	07-05-1996
		JP 8120568 A	14-05-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82